

# Επίδραση κοινού ιόντος

Έστω υδατικό διάλυμα ασθενούς οξέος HA. Στο διάλυμα αυτό υπάρχει η ιοντική ισορροπία:



Στο παραπάνω διάλυμα προσθέτουμε –έστω άλας NaA δηλ. ιόντα A<sup>-</sup> με συνέπεια το σύστημα να έλθει σε μια νέα κατάσταση ισορροπίας:



Αντί ανιόντων A<sup>-</sup> θα μπορούσαμε να προσθέσουμε οξώνια. (Για παράδειγμα η προσθήκη HCl). Σε κάθε περίπτωση **προσθήκης** A<sup>-</sup> ή οξωνίων, η ισορροπία θα **μετατοπιστεί αριστερά** σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier αφού το σύστημα **τείνει να αναιρέσει** την επιχειρούμενη αύξηση των ιόντων.

Το φαινόμενο που περιέγραψα είναι γνωστό με το όνομα «Επίδραση Κοινού Ιόντος».

ΝΑ ΘΥΜΑΣΤΕ ΤΑ ΕΞΗΣ ΣΗΜΑΝΤΙΚΑ ΣΗΜΕΙΑ:

- Η αναίρεση **ΔΕΝ** πρόκειται να πραγματοποιηθεί πλήρως, παρά μόνο εν μέρει. Αυτό σημαίνει ότι η τελική-νέα συγκέντρωση του ιόντος που προσθέσαμε θα είναι μεγαλύτερη της αρχικής ( $c_a + y > x$ )!
- **Ο βαθμός ιοντισμού του α μειώνεται**, ως συνέπεια της προς τα αριστερά μετατόπισης της αντίδρασης. Πράγματι! Μειώνεται ο αριθμός moles του οξέος που ιοντίζονται ( $n_{\text{ion}} \downarrow$ )
- Εφόσον η θερμοκρασία παραμένει σταθερή, **η σταθερά ιοντισμού Ka μένει σταθερή.**
- Αν σε διάλυμα υπάρχουν δύο ή περισσότερες ουσίες που δίνουν κοινό ιόν π.χ. το A<sup>-</sup> τότε στις ισορροπίες που αναπτύσσονται στο διάλυμα και στις οποίες έχει συμμετοχή, **το ιόν θα συμμετέχει με μία και μόνη συγκέντρωση** που συνδιαμορφώνουν όλες μαζί οι ουσίες.
- Ξεχάστε τη θεωρία Ostwald στις Ε.Κ.Ι.
- Ανάλογα ισχύουν και για τη περίπτωση ασθενών βάσεων (αμμωνία, αμίνες, ...)

...Από το σχολικό βιβλίο –κρατήστε ως εικόνα, το κείμενο:



Ιοντισμός	HF	+	H <sub>2</sub> O	↔	F <sup>-</sup>	+	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
Αρχικά	1				1		
Ιοντίζονται παράγονται	-y				+y		+y
Τελικά (ισορροπία)	1-y				1+y		y

$$k_a = \frac{(1+y) \cdot y}{1-y} \rightarrow (**) \rightarrow k_a = \frac{1 \cdot y}{1} \rightarrow y = k_a \rightarrow y = 10^{-4} \rightarrow P^H = 4$$

Και  $\alpha = y/1 = 10^{-4}$  ή 0,01%

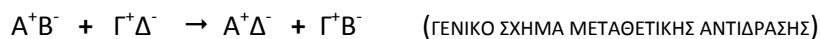
(\*\*) Οι προσεγγίσεις είναι επιτρεπτές αφού λόγω Ε.Κ.Ι  $y < x$  οπότε  $\alpha \ll 10^{-2}$  ! ( όπου  $x = 10^{-2}$  )

Δείτε:

- Στη πρώτη ιοντική ισορροπία, εμφανίζουμε συγκέντρωση του οξέος που ιοντίζεται  $C_{\text{ιοντ}}=x$ , ενώ στη δεύτερη  $C_{\text{ιοντ}}=y$ , γιατί **έτσι πρέπει λόγω Ε.Κ.Ι.** ( με  $y < x$ , εντάξει ; )
- Δείτε ότι ο βαθμός ιοντισμού μειώθηκε σημαντικά!
- Δείτε ότι το ιόν F<sup>-</sup> συμμετέχει στην ισορροπία με τη συνολική του συγκέντρωση 1+y, όπως αυτή συν-διαμορφώθηκε από τη διάσταση του άλατος και τον ιοντισμό του οξέος.
- Δείτε ότι το διάλυμα έγινε λιγότερο όξινο, αφού το P<sup>H</sup> αυξήθηκε.

## ΤΑ ΥΛΙΚΑ ΣΤΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΑΝΤΙΔΡΟΥΝ...

Ένα σημαντικό ζήτημα στις ασκήσεις των ιοντικών ισορροπιών είναι ο έλεγχος του αν η μίξη συνδέεται με μονόδρομη **μεταθετική** αντίδραση (όχι τις διαστάσεις ή τους ιοντισμούς).



Παραδείγματα αντιδράσεων

- Εξουδετέρωση Arrhenius :  $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCOOH} + \text{KOH} \rightarrow \dots$
- Άλας ασθενούς οξέος + Ισχυρό οξύ :  $\text{NaF} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{HF}$ , ...
- Άλας ασθενούς βάσης + Ισχυρά βάση :  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

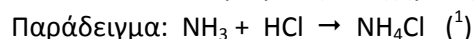
Δείτε: Παραγωγή νερού ή ασθενούς ηλεκτρολύτη !

### ΘΥΜΗΘΕΙΤΕ...

... τις βάσεις που δημιουργούνται, όταν K, Na, Ba, Ca «πέσουν» στο νερό. Θυμηθείτε επίσης τα όξινα και βασικά οξείδια!



Η  $\text{NH}_3$ , όταν αντιδρά με οξέα, σχηματίζει άλατα του αμμωνίου, χωρίς  $\text{H}_2\text{O}$  στα προϊόντα!

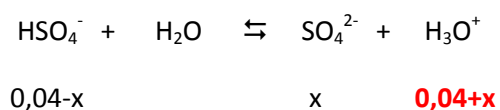
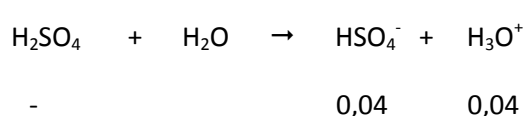


### ΝΑ ΣΚΕΦΤΟΥΜΕ ΜΑΖΙ ΣΥΝΘΕΣΕΙΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ...

- Μίξη HF και NaF : Δεν έχει νόημα να γράψουμε μεταθετική αντίδραση, γιατί θα είχαμε προϊόντα ίδια με τα αντιδρώντα. Άρα Ε.Κ.Ι. των ιόντων  $\text{F}^-$  του άλατος στην ισορροπία του HF.
- Μίξη  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  και NaOH : Μια αμίνη (ασθενής βάση) με μια ισχυρή βάση. Δεν γράφουμε αντίδραση μεταξύ τους, αλλά Ε.Κ.Ι του ισχυρού στην ισορροπία του ασθενούς.
- Μίξη  $\text{NH}_4\text{Cl}$  και HCl : Αν γράψουμε αντίδραση θα έχουμε προϊόντα ίδια με τα αντιδρώντα! Άρα γράφουμε διάσταση του άλατος και μετά Ε.Κ.Ι. των οξυνίων του HCl στην ισορροπία του ιόντος αμμωνίου.
- Μίξη  $\text{CH}_3\text{COONa}$  και KOH : Δεν έχει νόημα να γράψουμε μεταθετική αντίδραση, διότι αυτή θα έδινε ως προϊόντα ισχυρούς ηλεκτρολύτες (άλας  $\text{CH}_3\text{COOK}$  και ισχυρή βάση NaOH). Εδώ θα κάνουμε Ε.Κ.Ι. στην ισορροπία του οξικού ιόντος, με τα ιόντα υδροξειδίου της ισχυρής βάσης.
- Μίξη HCN και HCOOH : Οξύ εναντίον οξέος! Όχι αντίδραση μεταξύ τους. Εδώ έχουμε αμοιβαία επίδραση κοινού ιόντος. Η μαθηματική διαχείριση είναι δύσκολη, αλλά –υπό προϋποθέσεις (2), έχουμε λύση!
- Μίξη  $\text{CH}_3\text{COOH}$  με  $\text{KNO}_3$  : Αν γράψουμε μεταθετική αντίδραση, τότε θα πάρουμε ως προϊόντα δυο ισχυρούς ηλεκτρολύτες (το άλας  $\text{CH}_3\text{COOK}$  και το οξύ  $\text{HNO}_3$ ). Επομένως **ΔΕΝ** θα γράψουμε αντίδραση μεταξύ του  $\text{CH}_3\text{COOH}$  και του  $\text{KNO}_3$ . Απλά! Θα ασχοληθούμε μόνο με τον ιοντισμό του ασθενούς οξέος.
- Μίξη  $\text{NH}_3$  (1) και NaCN : Δύσκολο να γράψουμε αντίδραση βλέποντας τα αντιδρώντα «ως έχει»! Αν όμως δούμε την αμμωνία ως  $\text{NH}_4\text{OH}$  τότε ως προϊόντα έχουμε  $\text{NH}_4\text{CN}$  και NaOH δηλαδή ισχυρούς ηλεκτρολύτες (το άλας  $\text{NH}_4\text{CN}$  και τη βάση NaOH). Επομένως **ΔΕΝ** θα γράψουμε αντίδραση μεταξύ αμμωνίας και κυανιούχου νατρίου. Θα γράψουμε τον ιοντισμό της αμμωνίας και των ιόντων  $\text{CN}^-$ , που θα προκύψουν από τη πλήρη διάσταση του άλατος. Στη συνέχεια έχουμε **αμοιβαία** Ε.Κ.Ι. στις δυο ισορροπίες και ...ο θεός να βάλει το χέρι του!  
(Όταν  $\text{NH}_3$  και  $\text{NaCN}$  'πέσουν' στο νερό, θα έχουμε μια σούπα με ιόντα  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{CN}^-$ . Αυτά τα ιόντα δεν μπορούν να δώσουν  $\text{H}_2\text{O}$  ή ασθενή ηλεκτρολύτη. Έτσι **ΔΕΝ** θα γράψουμε αντίδραση μεταξύ αμμωνίας και κυανιούχου νατρίου)



Διάλυμα  $\text{H}_2\text{SO}_4$  έχει συγκέντρωση 0,04 M. Ποιο το  $\text{p}^{\text{H}}$  του διαλύματος; Δίνεται ότι το  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ιοντίζεται πλήρως στο πρώτο στάδιο, ενώ στο δεύτερο στάδιο είναι  $K_a=1,2 \cdot 10^{-2}$



Τα οξώνια της πρώτης αντίδρασης επιδρούν στην ισορροπία της δεύτερης (Ε.Κ.Ι.)

Όμως  $K_a/c = 1,2 \cdot 10^{-2} / 0,04 = 0,3 > 10^{-2} \rightarrow$  ΔΕΝ επιτρέπονται προσεγγίσεις !

$$K_a = \frac{x \cdot (0,04 + x)}{0,04 - x} \rightarrow x^2 + 5,2 \cdot 10^{-2}x - 4,8 \cdot 10^{-4} = 0 \rightarrow \dots x = 8 \cdot 10^{-3}$$

Επομένως :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,04 + 8 \cdot 10^{-3} = 40 \cdot 10^{-3} + 8 \cdot 10^{-3} = 48 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Και

$$\text{p}^{\text{H}} = -\log(48 \cdot 10^{-3}) = 3 - \log 48 = 3 - 1,68 = 1,32 \qquad \text{ιδιαιτέρως όξινο!}$$

► Ποιος ο βαθμός ιοντισμού στο δεύτερο στάδιο;

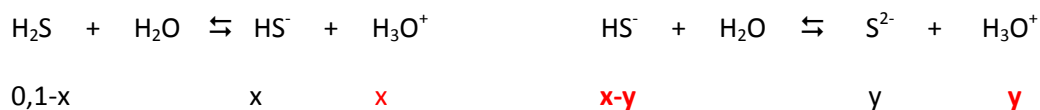
$$\alpha = x/0,04 = 0,008/0,04 = 0,2 \text{ ή } 20\%$$

► **ΠΡΟΣΘΕΤΟ** : Έστω διάλυμα  $\text{NaHSO}_4$ . Αυτό το άλας διίσταται πλήρως και τα όξινα θειικά ιόντα ιοντίζονται προς την κατεύθυνση να δώσουν ιόντα θειικά και όχι θειικό οξύ (γιατί;)

*Σχόλιο: Στη πρώτη άσκηση έχουμε **αμοιβαία** επίδραση κοινού ιόντος και έτσι γράφουμε κάθε ισορροπία ωςάν να μη υπάρχει Ε.Κ.Ι. Βεβαίως λαμβάνουμε υπόψη την αμοιβαία Ε.Κ.Ι. όταν γράφουμε τις εκφράσεις των σταθερών ιοντικής ισορροπίας ή όταν νοιαζόμαστε για τις συγκεντρώσεις των ουσιών του δ/τος!*

*Στη δεύτερη άσκηση έχουμε κλασικό παράδειγμα Ε.Κ.Ι., και εμφανίζουμε την Ε.Κ.Ι. με το που ξεκινάμε να γράψουμε την πρώτη γραμμή που αφορά την ιοντική ισορροπία (πρόκειται για τη γραμμή 'Αρχικά').*

Διάλυμα  $\text{H}_2\text{S}$  έχει συγκέντρωση 0,1 M. Βρείτε το  $\text{p}^{\text{H}}$  του διαλύματος. Δίνεται  $K_{a1}=10^{-7}$  και  $K_{a2}=10^{-13}$ .



Στις παραπάνω ισορροπίες **ΔΕΝ** εμφανίζουμε την **αμοιβαία** Ε.Κ.Ι. Θα το κάνουμε τώρα στις μαθηματικές εκφράσεις !

$$K_{a1} = \frac{[\text{HS}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]} = \frac{(x-y) \cdot (x+y)}{0,1-x} \rightarrow 10^{-7} = \frac{x \cdot x}{0,1} \rightarrow x = 10^{-4}$$

Έγιναν οι προσεγγίσεις :

- $0,1-x \cong 0,1$  αφού  $K_{a1}/c = 10^{-7}/0,1 = 10^{-6} \ll 10^{-2}$  !
- $x+y \cong x$  και  $x-y \cong x$  διότι  $K_{a1} \gg K_{a2}$

Γράφουμε την μαθηματική έκφραση της σταθεράς ιοντισμού των ισορροπιών, με το σκεπτικό ότι η συγκέντρωση των οξωνίων είναι **ΜΙΑ** για όλες τις ισορροπίες, συνδιαμορφώνεται από όλες τις ουσίες που μπορούν να δώσουν όμοια ιόντα στο διάλυμα και στην περίπτωσή μας είναι ίση με  $x+y$  για τα οξώνια και  $x-y$  για τα ιόντα  $\text{HS}^-$  !

$$K_{a2} = \dots = \frac{y \cdot (x+y)}{x-y} \rightarrow 10^{-13} = \frac{y \cdot x}{x} \rightarrow y = 10^{-13}$$

Τελικά έχουμε:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x + y \cong x \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4} \rightarrow \dots \text{p}^{\text{H}} = 4$$

► **ΠΡΟΣΘΕΤΟ (I):** Σε νερό ρίχνουμε ιόντα  $\text{S}^{2-}$ . Να μελετηθεί ποιοτικά το ζήτημα.



$$\text{ΜΕ} \quad K_{b,1} = \frac{K_w}{K_{a,2}} \quad \text{και} \quad K_{b,2} = \frac{K_w}{K_{a,1}}$$

Δείτε τις σχέσεις των σταθερών ιοντισμού για τα συζυγή ζεύγη.

ΔΕΝ έχουν γραφεί λανθασμένα.

► **ΠΡΟΣΘΕΤΟ (II):** Το ανθρακικό οξύ, το οξαλικό οξύ  $(\text{COOH})_2$  είναι διπρωτικά και έχουν δυο στάδια ιοντισμού. Εργαζόμαστε όπως στο  $\text{H}_2\text{S}$  !